

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-175020

(43)Date of publication of application : 29.06.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

C08F 2/18

C08J 3/12

(21)Application number : 11-356708

(71)Applicant :

TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 15.12.1999

(72)Inventor :

MAEDA MASAHIRO

OKUGAWA KATSUHIRO

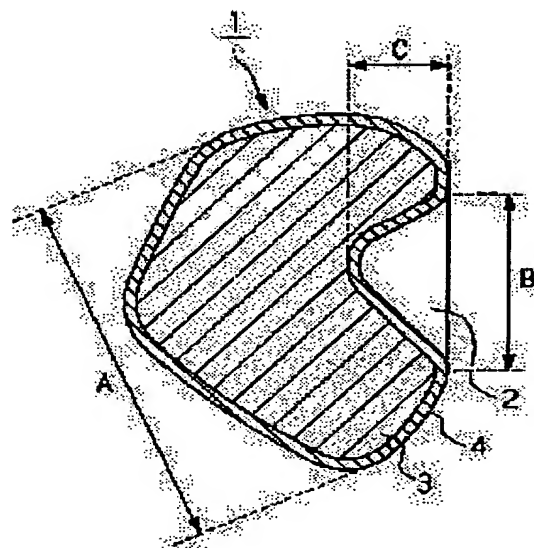
OKUYA HARUO

(54) ASPHERICAL PARTICLES AND METHOD OF PRODUCING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide aspherical particles having functional properties such as triboelectric chargeability, fluidity and cleanability and excellent in shelf stability and durability and a producing method by which aspherical particles having these characteristics can easily be produced.

SOLUTION: Each of the aspherical particles 1 has a recess 2 and has a coating 4 comprising a reaction product of a polyfunctional isocyanate on the surface. A dispersed phase component containing a polymerizable monomer and the polyfunctional isocyanate is dispersed in an aqueous medium to prepare a suspension, this suspension is held at $\leq 50^{\circ}\text{C}$ to form a coating comprising a reaction product of the polyfunctional isocyanate on the surface of the dispersed phase, the polymerizable monomer in the dispersed phase is polymerized by heating the suspension and the resulting particles are dried to produce the aspherical particles.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-175020

(P2001-175020A)

(43)公開日 平成13年6月29日(2001.6.29)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 9/08	3 1 1	G 0 3 G 9/08	3 1 1
C 0 8 F 2/18		C 0 8 F 2/18	
C 0 8 J 3/12		C 0 8 J 3/12	Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-356708

(22)出願日 平成11年12月15日(1999.12.15)

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72)発明者 前田 昌宏

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所技術研究所内

(72)発明者 奥川 克弘

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所技術研究所内

(72)発明者 奥谷 晴夫

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所技術研究所内

(74)代理人 100064908

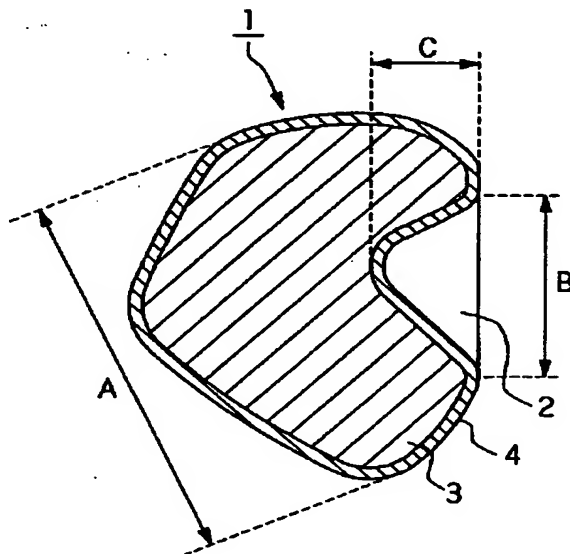
弁理士 志賀 正武 (外7名)

(54)【発明の名称】 非球形粒子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能性を有し、かつ保存安定性や耐久性に優れた非球形粒子、これらの特性を有する非球形粒子を容易に製造できる製造方法を提供する。

【解決手段】 窪み2を有し、かつ表面に多官能イソシアネートの反応物からなる皮膜4を有する非球形粒子1、および重合性単量体と多官能イソシアネートとを含有する分散相成分を水性媒体に分散させて懸濁液とし、該懸濁液を50℃以下に保持して多官能イソシアネートの反応物からなる皮膜を分散相の表面に形成させた後、懸濁液を加熱して分散相内の重合性単量体を重合させ、得られた粒子を乾燥させる非球形粒子の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窪みを有し、かつ表面に多官能イソシアネートの反応物からなる皮膜を有することを特徴とする非球形粒子。

【請求項 2】 前記窪みが、下記の条件 (1) を満足することを特徴とする請求項 1 記載の非球形粒子。

条件 (1)：非球形粒子の最長径を A、窪みの開口部の最長径を B、窪みの最深部の深さを C とした場合、 $A > B$ 、 $B > C$ 、 $A/2 > C$ であること。

【請求項 3】 体積平均粒子径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の非球形粒子。

【請求項 4】 トナー粒子の 20 重量%以上が、請求項 1 ないし 3 いずれか一項に記載の非球形粒子であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 5】 重合性単量体と多官能イソシアネートとを含有する分散相成分を水性媒体に分散させて懸濁液とし、該懸濁液を 50°C 以下に保持して多官能イソシアネートの反応物からなる皮膜を分散相の表面に形成させた後、懸濁液を加熱して分散相内の重合性単量体を重合させ、得られた粒子を乾燥させることを特徴とする非球形粒子の製造方法。

【請求項 6】 多官能イソシアネートを重合性単量体 100 重量部に対して 0.01～2 重量部添加することを特徴とする請求項 5 記載の非球形粒子の製造方法。

【請求項 7】 懸濁液を 50°C 以下に保持する時間が、30 分間以上であることを特徴とする請求項 5 または請求項 6 記載の非球形粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、懸濁重合によって得られる非球形粒子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、粒子自身の機能を利用する粒子工業の重要性が高まりつつある。その応用分野としては、間隙保持剤、滑り付与剤、担持体、標準粒子、樹脂の機械的特性改良材、樹脂フィルムのブロッキング防止剤、紙の走行安定剤、化粧品用添加剤、樹脂の溶融特性制御剤、樹脂の収縮防止剤、トナー、トナー用添加剤、光学特性付与粒子などが知られている。このような機能性を有する粒子を得る重合方法としては、単量体組成物よりなる分散相成分と、水性媒質よりなる連続相成分とをそれぞれ独立した槽に保持し、これらの槽から分散相成分および連続相成分を、それぞれ独立した経路を通して、剪断力を付与する装置に同時に連続して供給し、装置内で剪断力を付与することによって所望の大きさの液滴を有する分散液を形成し、その後、該分散液を重合槽中に導入して重合を完結させ、重合体粒子を得る懸濁重合法が、特開平 3-43402 号公報、特開平 3-56501 号公報等に提案されている。

【0003】この重合方法によって、所望の粒径を有する均質な粒子を容易に得ることができ懸濁重合技術を確立することができた。しかしながら、最近、懸濁重合法による粒子に対して、さらなる機能性の向上が望まれている。例えば、電子複写機に使用されるトナー粒子は、その粒子の形状によって、流動性や摩擦帯電性が異なる。トナー粒子の形状が単に球形では、キャリアとの摩擦による帯電をしにくい、感光体ドラムに残ったトナー粒子をブレードでかき取りにくい、一成分現像剤の場合、トナー粒子がスリーブに均一に付きにくいなどの問題があり、かならずしも満足のいく性能を得られるものではなかった。

【0004】したがって、粒子としては、不定形の形状を有するもの、内部に空隙を有するもの等、形状に特徴をもたせて、摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能性を向上させたものが要望されていた。しかしながら、上述の通常の懸濁重合法では、液滴の表面張力の影響のため、得られる粒子の形状は球形となり、非球形の粒子を選択的に得ることは困難であった。

【0005】内部に空隙を有する粒子の製造方法としては、単量体組成物とこれと相溶しない液体とからなる懸濁状の分散相成分と、水性媒質よりなる連続相成分とをそれぞれ独立した槽に保持し、これらの槽から分散相成分および連続相成分を、それぞれ独立した経路を通して、剪断力を付与する装置に同時に連続して供給し、装置内で剪断力を付与することによって所望の大きさの液滴を有する分散液を形成し、その後、該分散液を重合槽中に導入して重合を完結させ、得られた粒子を乾燥させる方法が、特開平 5-209005 号公報に提案されている。

【0006】しかしながら、この方法で得られた粒子を、例えば電子写真用トナーとして用いた場合、耐久性や保存安定性が十分でないため、電子複写機の現像器内における攪拌により粉砕される、高温雰囲気下に曝されることによりブロッキングが起こる、などといった問題が生じるおそれがあった。また、摩擦帯電性、流動性も十分満足できるものではなかったため、より不定形の形状を有する粒子が求められていた。耐ブロッキング性等の保存安定性に優れたトナー粒子を得る方法としては、界面重合を利用することにより粒子の表面に多価イソシアネートの反応物からなる皮膜を形成させる方法が、特開平 8-166684 号公報に提案されている。しかしながら、この方法により製造されたトナー粒子の形状は、球形であったため、摩擦帯電性、流動性が不十分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】よって、本発明の目的は、摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能性を有し、かつ保存安定性や耐久性に優れた非球形粒子、これらの特性を有する非球形粒子を容易に製造できる製造

方法を提供することにある。また、摩擦帯電性、流動性、保存安定性、耐久性等に優れた電子写真用トナーを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の非球形粒子は、窪みを有し、かつ表面に多官能イソシアネートの反応物からなる皮膜を有することを特徴とする。また、前記窪みは、下記の条件(1)を満足することが望ましい。

条件(1)：非球形粒子の最長径をA、窪みの開口部の最長径をB、窪みの最深部の深さをCとした場合、 $A > B$ 、 $B > C$ 、 $A/2 > C$ であること。

また、その体積平均粒子径は、 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが望ましい。また、本発明の電子写真用トナーは、トナー粒子の20重量%以上が本発明の非球形粒子であることを特徴とする。

【0009】また、本発明の非球形粒子の製造方法は、重合性単量体と多官能イソシアネートとを含有する分散相成分を水性媒体に分散させて懸濁液とし、該懸濁液を 50°C 以下に保持して多官能イソシアネートの反応物からなる皮膜を分散相の表面に形成させた後、懸濁液を加熱して分散相内の重合性単量体を重合させ、得られた粒子を乾燥させることを特徴とする。また、本発明の非球形粒子の製造方法においては、多官能イソシアネートを重合性単量体100重量部に対して $0.01 \sim 2$ 重量部添加することが望ましい。また、懸濁液を 50°C 以上に保持する時間は、30分間以上であることが望ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

(非球形粒子)図1は、本発明の非球形粒子の一例を示す断面概略図である。この非球形粒子1は、窪み2を有する粒子であり、重合体からなる粒子本体3と、この表面に形成された多官能イソシアネートの反応物からなる皮膜4とを有して概略構成される。

【0011】粒子本体3を構成する重合体は、重合性単量体を重合させることによって形成されるものである。重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等の有機酸ビニルエステル類；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタク

リル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸及びその誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸及びその誘導体；

【0012】ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等が挙げられる。これらの重合性単量体は、目的に応じて単独で使用することもできるし、または2種以上を混合して使用することもできる。特に、重合性単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、または他のモノマーと混合して重合性単量体として用いると、得られる非球形粒子は比較的良好な帯電特性と樹脂強度とを示し、電子写真用トナーとして用いたときの現像特性および耐久性を高めることができるので好ましい。

【0013】皮膜4は、多官能イソシアネートを反応させることにより形成されるものである。また、多官能イソシアネートに、この多官能イソシアネートと反応可能な活性水素を有する化合物を反応させてもよい。多官能イソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート等の二量体、2,6-トリレンジイソシアネート、*p*-キシレンジイソシアネート、*m*-キシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、トリフェニルメタン-トリイソシアネート、ポリメチレンフェニルイソシアネート等の芳香族イソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,4ジイソシアネート、1,3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等の脂環族イソシアネート、イソチオシアネート基を有する化合物としてイソチオシアネートフェニル、キシレン-1,4-ジイソチオシアネート、およびエチレンジイソシアネート等の

化合物が使用できる。多価イソシアネートは目的に応じて単独または複数の組合せで使用することができる。

【0014】多官能イソシアネートと反応可能な活性水素を有する化合物としては、例えば、水；グリセリン；エチレングリコール、ポリビニルアルコール等のポリオール；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、*o*-ジアミノベンゼン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 4-ジアミノトルエン、トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジスルフェニルアミン、*o*-フェニレンジアミン、3, 5-ジアミノ安息香酸、1, 2-ジアミノ-4-ニトロベンゼン等のポリアミンなどが挙げられる。

【0015】また、非球形粒子1に着色性を付与する場合は、染料または顔料等の着色剤を添加できる。このような染料や顔料等の着色剤としては、例えば、カーボンブラック、鉄黒、ローズベンガル、ベンジジンイエロー、キナクリドン、ローダミンB、フタロシアニンおよびこれらの混合物等が挙げられる。さらに、必要に応じて、ポリエチレンやポリプロピレン等の定着改良剤、シリカ等の流動性改良剤などの添加剤を添加してもよい。

【0016】非球形粒子1は、下記の条件(1)を満足する窪みを有することが好ましい。

条件(1)：図1に示すように、非球形粒子1の最長径をA、窪み2の開口部の最長径をB、窪み2の最深部の深さをCとした場合、 $A > B$ 、 $B > C$ 、 $A/2 > C$ であること。ここで、 $A \leq B$ または $B \leq C$ または $A/2 \leq C$ では、電子写真用トナーとして用いた場合に、摩擦帯電性、流動性またはクリーニング性に問題が生じるおそれがある。

【0017】また、非球形粒子1の体積平均粒子径は、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。体積平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 未満では、粒子どうしの凝集力が大きくなり、窪み形状変化による特性付与効果が困難となり、 $20 \mu\text{m}$ を超えると、粒子径が大きいために、窪み形状変化による特性付与効果が困難となるおそれがある。

【0018】このような非球形粒子1は、窪み2を有する粒子であるので、摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能性を有し、電子写真用トナー、滑り付与剤、フィルムのブロッキング防止剤、光学特性付与剤などとして好適に用いることができる。また、表面に多官能イソシアネートの反応物からなる皮膜4を有しているので、ブロッキングが少なく、粒子自体の強度が高くなっており、保存安定性や耐久性にも優れている。

【0019】(電子写真用トナー)非球形粒子1を電子写真用トナーとして用いる場合、トナー粒子全体に対する非球形粒子1の含有量は、20重量%以上であり、好

ましくは50重量%以上である。非球形粒子1の含有量が20重量%未満では、摩擦帯電性、流動性、保存安定性、耐久性等の諸特性の改善効果が不十分となる。

【0020】また、非球形粒子1を電子写真用トナーとして用いる場合、非球形粒子1には、分散剤として公知の水難溶性無機微粒子、分散剤安定助剤として界面活性剤、電荷制御剤として極性モノマーまたは極性ポリマー等、着色性顔料、架橋剤、ワックス、磁性粉、流動化剤などの添加剤を添加しても良い。これらの添加剤を使用することにより、電子写真用トナーの流動性、帯電性などの諸特性をより改善することができる。

【0021】(非球形粒子の製造方法)次に、本発明の非球形粒子の製造方法について説明する。まず、重合性単量体と多官能イソシアネートとを含有する分散相成分を水性媒体に分散させて懸濁液とする。ついで、該懸濁液を 50°C 以下に保持し、分散相の懸濁粒子と水性媒体との界面において多官能イソシアネートを反応させて、イソシアネートの反応物からなる皮膜を懸濁粒子の表面に形成させる。皮膜を形成させた後、懸濁液を加熱して懸濁粒子内の重合性単量体を重合させ、窪みを有する粒子を得る。得られた粒子を分離し、乾燥することによって本発明の非球形粒子を得る。

【0022】非球形粒子に窪みが形成される理由としては、以下のことが考えられる。重合性単量体はその重合過程で比重が増加するため、得られる重合体の体積はもとの重合性単量体の体積に比べ減少する。重合過程以前に、あらかじめ分散相に皮膜を形成しておく、後の重合過程において、皮膜の表面積は減少せずに、皮膜の内側の重合性単量体の体積のみが減少するので、分散相は均一に収縮することができず、表面の一部がつぶれたような形状となり、窪みが形成される。皮膜を形成する方法としては、特開平8-166684号公報に記載された界面重合による方法が知られている。しかしながら、特開平8-166684号公報に記載されている方法では、皮膜の形成と重合性単量体の重合を同時に行っているため、重合過程において分散相が均一に収縮することができ、窪みは形成されない。したがって、粒子に効率よく窪みを形成するためには、重合過程前に、懸濁液を 50°C 以下に保持して、皮膜の形成を十分に行うことが重要になる。

【0023】皮膜の形成を行う際の懸濁液の温度は、重合性単量体が重合する温度以下、すなわち 50°C 以下に保持する必要がある、好ましくは $0 \sim 30^\circ\text{C}$ である。懸濁液の温度が 50°C を超えると、皮膜の形成が不十分な状態のまま重合性単量体が重合し、粒子に窪みが形成されないおそれがある。なお、懸濁液を 50°C 以下に保持している間、懸濁液は攪拌されていてもよいし、攪拌されてなくてもよい。懸濁液を 50°C 以下に保持する時間は、好ましくは30分以上であり、より好ましくは60分以上である。懸濁液を 50°C 以下に保持する時間が3

0分未満では、皮膜の形成が不十分となり、粒子に窪みが形成されないおそれがある。

【0024】前記分散相成分における多官能イソシアネートの添加量は、重合性単量体100重量部に対して0.01～2重量部であることが好ましい。多官能イソシアネートの添加量が0.01重量部未満では、形成される皮膜が薄かったり、部分的に皮膜が形成されないため、粒子に窪みが形成されないおそれがある。一方、多官能イソシアネートの添加量が2重量部を超えると、コストアップとなる上、形成される皮膜が厚くなりすぎ、得られる非球形粒子を電子写真用トナーとして用いた場合、定着性に問題が生じるおそれがある。

【0025】前記分散相成分には、必要に応じて重合開始剤、上述の添加剤、希釈剤を加えることができる。重合開始剤は重合性単量体に可溶であることが好ましい。このような重合開始剤としては、N、N'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキシカーボネートなどの過酸化物系重合開始剤等が挙げられる。また、分散相成分に多くの重合開始剤が添加できないときなどには、必要に応じて、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等、またはアゾ系あるいはジアゾ系の水溶性重合開始剤を併用してもよい。最終的に得られる非球形粒子の分子量および分子量分布を制御する目的で、または反応時間を制御する目的で、2種以上の重合開始剤を種々組み合わせる用いることが好ましい。

【0026】重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは、0.05～20重量部、より好ましくは1～10重量部の割合で添加される。重合開始剤が0.05重量部より少ないと重合時間が長時間となり、重合体の分子量が高くなりすぎるため好ましくない。一方、重合開始剤が20重量部を超えると、重合体の分子量が低くなりすぎるため好ましくない。非球形粒子に耐ブロッキング性や耐久性を付与するために、重合開始剤等の他にさらに架橋剤を分散相成分に添加することができる。架橋剤としては、ジビニルベンゼン等の公知の物質を例示することができる。

【0027】分散相成分の調製は、重合性単量体に、多官能イソシアネート、重合開始剤、添加剤を加え、攪拌によって溶解または均一に分散させることによって行われる。均一分散が困難である場合には、分散相を調製する過程の適当な段階において超音波分散機やメディア式分散機等の分散機を使用してもよい。

【0028】前記水性媒体とは、水を主体とするものである。また、必要に応じて、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、プロパノール、ブタノール、

1-ブタノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、2-ブタノン、アセトン等の有機媒体を添加してもよい。

【0029】また、水性媒体には、分散安定剤、界面活性剤、乳化防止剤、増粘剤等を添加してもよい。前記分散安定剤は、分散相成分の分散向上のためのものである。このような分散安定剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の有機化合物；硫酸カルシウム、磷酸三カルシウム等の水難溶性無機微粒子が使用可能である。分散安定剤の添加量は、連続相に対して0.2～20重量%が好ましく、より好ましくは0.5～5重量%である。分散安定剤の添加量が0.2重量%より少ないと分散相の十分な分散安定性が得られにくく、20重量%より多いと重合反応から得られた非球形粒子から分散安定剤を除去しにくくなる。

【0030】前記界面活性剤は、分散安定剤の助剤として用いられる。このような界面活性剤としては、例えば、ドデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。前記乳化防止剤としては、例えば、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム等の中性塩が挙げられる。前記増粘剤は、重合反応して得られた非球形粒子の合一を防ぐものである。このような増粘剤としては、例えば、グリセリン、エチレングリコール等が挙げられる。

【0031】また、水性媒体には、皮膜の強度を高め、得られる非球形粒子の保存安定性、耐久性を向上させる目的で、上述のポリオール、ポリアミン等の複数の活性水素を有する化合物を添加してもよい。さらに、分散安定剤として、磷酸三カルシウム等の水難溶性無機微粒子を使用した場合には、重合性単量体の重合が完了した後、水性媒体に濃硝酸、塩酸等を添加して、非球形粒子表面に付着した水難溶性無機微粒子を溶解、除去することが好ましい。非球形粒子表面に水難溶性無機微粒子が残存している場合、流動性、対環境性の悪化の原因となる。

【0032】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1) スチレン100重量部にトリレンジイソシアネート(TDI)0.25重量部、N、N'-アゾビスイソブチロニトリル4重量部を溶解させ、分散相成分を調製した。蒸留水200重量部に磷酸三カルシウムスラリー(太平化学産業社製：TCP-10)200重量部を加えよく攪拌した。さらに、ドデシル硫酸ナトリウム0.08重量部を溶解させ、水性媒体を調製した。

【0033】水性媒体に分散相成分を加え、HOMOMIXER(特殊機化工業社製の造粒機)を用い、タービン翼の回転数10000rpmで5分間攪拌を行い、分散相成分を水性媒体に分散させて、分散相の懸濁粒子を有

する懸濁液を得た。HOMOMIXERのタービン翼の回転数を50rpmに落とし、この懸濁液を20℃の恒温槽中で1時間放置し、分散相の表面に皮膜を形成させた。その後、懸濁液を回転数50rpmで攪拌しながら60℃で4時間、および90℃で4時間の条件で加熱し、分散相内の重合性単量体を重合させた。

【0034】重合完了後、室温まで冷却した後、水性媒体100重量部に対して濃硝酸を10重量部添加し、回転数50rpmで30分間攪拌した。生成物を遠心脱水機にかけ水分のほとんどを除去した後、真空乾燥機により水分が0.1重量%以下になるまで乾燥を行い、粒子を得た。得られた粒子のSEM画像を図2に示す。窪みを有する非球形の粒子が得られた。

【0035】(実施例2~4)添加するトリレンジイソシアネートを0.5重量部、1.0重量部、2.0重量部とする以外は実施例1と同様の方法で粒子を得た。得られた粒子のSEM画像を図3~図5に示す。窪みを有する非球形の粒子が得られた。

(実施例5)使用するイソシアネートの種類をジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートに代える以外は実施例1と同様の方法で粒子を得た。得られた粒子のSEM画像を図6に示す。窪みを有する非球形の粒子が得られた。

＊

		実 施 例					比 較 例	
		1	2	3	4	5	1	2
保存安定性	60メッシュ	0.3	0.2	0.2	0.1	0.3	6.3	5.2
	100メッシュ	0.3	0.4	0.2	0.2	0.4	20.4	10.1
	200メッシュ	0.5	0.6	0.6	0.3	0.5	35.0	20.4
ブローオフ帯電量(μC/g)		-29.4	-28.3	-25.4	-30.2	-35.4	-35.2	-37.4

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の非球形粒子は、窪みを有し、かつ表面に多官能イソシアネートの反応物からなる皮膜を有するので、摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能性を有し、かつ保存安定性や耐久性に優れる。また、前記窪みが、上述の条件

(1)を満たすれば、摩擦帯電性、流動性、クリーニング性の両立が可能となる。また、体積平均粒子径が、0.5~20μmであれば、より一層、粒子形状制御の効果が得られる。また、本発明の電子写真用トナーは、トナー粒子の20重量%以上が本発明の非球形粒子であるので、摩擦帯電性、流動性、保存安定性、耐久性等に優れたトナーとなる。

【0040】また、本発明の非球形粒子の製造方法は、重合性単量体と多官能イソシアネートとを含有する分散相成分を水性媒体に分散させて懸濁液とし、該懸濁液を50℃以下に保持して多官能イソシアネートの反応物からなる皮膜を分散相の表面に形成させ後、懸濁液を加熱して分散相内の重合性単量体を重合させ、得られた粒子を乾燥させる方法であるので、摩擦帯電性、流動性、ク

＊【0036】(比較例1)イソシアネートを非添加とすること以外は実施例1と同様の方法で粒子を得た。得られた粒子のSEM画像を図7に示す。球形の粒子が得られた。

(比較例2)懸濁液の放置時間を0とした以外は実施例1と同様の方法で粒子を得た。得られた粒子のSEM画像を図8に示す。球形の粒子が得られた。

【0037】(保存安定性)得られた粒子のサンプル10gを16時間50℃の環境下に放置した後、60メッシュ、100メッシュ、および200メッシュの網を通過させ、通過せず網に残る量(重量%)を測定した。結果を表1に示す。

(帯電量)得られた粒子をトナーとして用いた場合の帯電量を測定した。具体的には、キャリアにノンコートフェライトキャリア(同和鉱業社製、商品名:DFC-200(type S))を使用し、T/D(トナー重量/デベ重量)が5%となるような条件(100rpm、30min)で攪拌し、ブローオフ帯電量の測定を行った。測定には、東芝ケミカル社製のブローオフ帯電量測定装置を使用した。結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

リーニング性等の機能性を有し、かつ保存安定性や耐久性に優れる非球形粒子を容易に得ることができる。

【0041】また、多官能イソシアネートを重合性単量体100重量部に対して0.01~2重量部添加するのであれば、保存安定性や耐久性に優れる非球形粒子を低コストで得ることができる。また、懸濁液を放置する時間が、30分間以上であれば、摩擦帯電性、流動性、クリーニング性等の機能性を有し、かつ保存安定性や耐久性に優れる非球形粒子を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非球形粒子の一例を示す断面概略図である。

【図2】実施例1の非球形粒子のSEM画像である。

【図3】実施例2の非球形粒子のSEM画像である。

【図4】実施例3の非球形粒子のSEM画像である。

【図5】実施例4の非球形粒子のSEM画像である。

【図6】実施例5の非球形粒子のSEM画像である。

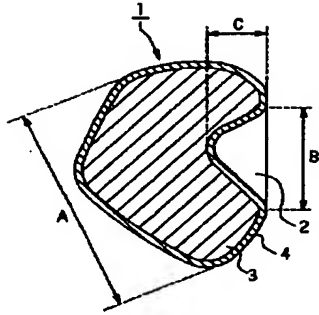
【図7】比較例1の球形粒子のSEM画像である。

【図8】比較例2の球形粒子のSEM画像である。

【符号の説明】

11
1…非球形粒子、2…窪み、4…皮膜

【図1】



【図2】



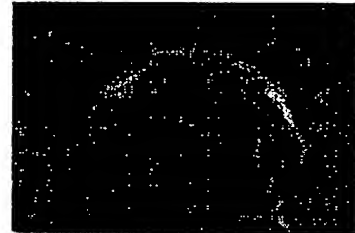
【図3】



【図5】



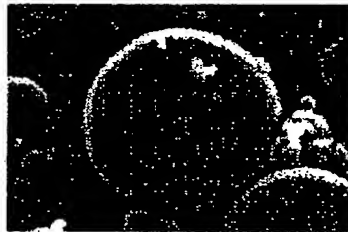
【図6】



【図4】



【図8】



【図7】

